

(19) **DANMARK**



(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT** (11) **149115 B**



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN

- (21) Patentansøgning nr.: **2300/76**
(22) Indleveringsdag: **25 maj 1976**
(41) Alm. tilgængelig: **28 nov 1976**
(44) Fremlagt: **27 jan 1986**
(86) International ansøgning nr.: --
(30) Prioritet: **27 maj 1975 FR 7516514**

(51) Int.Cl.⁴: **C 08 F 10/00**
C 08 F 2/34

- (71) Ansøger: ***NAPHTACHIMIE SOCIETE ANONYME; Paris, FR.**
(72) Opfinder: **Francois *Caumartin; FR, Charles *Raufast; FR, Laszlo *Havas; FR.**

(74) Fuldmægtig: **Patentbureauet Hofman-Bang & Boutard**

(54) **Fremgangsmåde til fremstilling af polyolefiner**

DK 149115 B

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af polyolefiner med en molekylvægt, der er højere end ca. 50.000, og af den i indledningen til krav 1 angivne art.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan således anvendes ved polymerisation eller copolymerisation af lavere olefiner, såsom ethylen, propylen, buten-1 eller blandinger af disse, såsom ethylen blandet med andre olefiner.

Man har allerede foreslået at udføre tørpolymerisation af ethylen i et apparat, der indeholder flere adskilte afdelinger, der virker som separate polymerisationsreaktorer, anbragt i en fælles beholder, og igennem hvilke det faste polyethylen passerer successivt, efterhånden som det dannes. Polymerisationen udføres ved at bringe den monomere i kontakt med en katalysator, såsom diethylaluminiumchlorid blandet med titaniumtetrachlorid, der indføres i første polymerisationsreaktor.

Imidlertid fører industriel anvendelse af ovennævnte teknik ved hjælp af en reaktor med fluidiseret leje til driftvanskeligheder, hovedsagelig fordi der ofte opstår store agglomerater af polyethylen, som kan danne en sammenhængende masse. Det er kendt, at dannelsen af agglomerater, ved tørpolymerisation af olefiner, hindrer polymerisationsvarmen i at forsvinde tilstrækkeligt hurtigt til at undgå en lokal eksplosiv udvikling af reaktionen. Dette overskud af varme opstår hurtigt og er årsag til en sammenklumpning af den polymere i reaktoren. For at undgå denne vanskelighed har man foreslået i praksis at udføre tørpolymerisation af ethylen i en reaktor forsynet med mekaniske omrørerorganer for herved at undgå dannelsen af agglomerater.

Endvidere har man foreslået at anvende meget aktive katalysatorer indeholdende magnesium og overgangsmetal-

ler ved polymerisation af olefiner. Anvendelsen af sådanne katalysatorer ved tørpolymerisation af olefiner har yderligere forøget vanskeligheden ved at styre processen, idet anvendelsen af sådanne katalysatorer kræver en endnu hurtigere fjernelse af reaktionsvarmen for at undgå dannelse af agglomerater.

Det har nu overraskende vist sig, at det ved at gennemføre polymerisationen under de i følge den foreliggende opfindelse angivne betingelser, er muligt at kontrollere tørpolymerisation af olefiner, således at de nævnte vanskeligheder undgås. Disse forbedringer giver yderligere den fordel, at det kan lade sig gøre at fremstille polymere af forskellige typer.

Opfindelsen angår således en fremgangsmåde til fremstilling af polymere med en molekylvægt generelt højere end 50.000 ved tørpolymerisation af olefiner med den almene formel $\text{CH}_2 = \text{CHR}$, hvori R er et hydrogenatom eller en alkylgruppe med indtil 8 carbonatomer, i reaktorer, hvori den faste polymer under dannelsen holdes i fluidiseret tilstand ved hjælp af opadgående strøm af en gasformig blanding indeholdende olefinen eller olefinerne, der skal polymeriseres, hvorhos reaktorerne er anbragt i en serie, hvor den faste polymer under dannelsen cirkulerer successivt fra den første reaktor videre igennem de andre til den sidste reaktor, hvorfra polymeren fjernes. Polymerisationen initieres ved i den første reaktor at indføre en katalysator bestående af en fast forbindelse af trivalent titan med den almene formel $\text{TiX}_{3-m}(\text{OR}')_m$, hvori X betegner et halogenatom, især chlor, R' er en alkylgruppe med 2 - 8 carbonatomer, og m er et helt tal eller en brøk, der kan have enhver værdi mellem 0 og 3, og mindst én cokatalysator bestående af en organoaluminiumforbindelse med den almene formel $\text{AlR}''_x\text{Y}_{3-x}$, hvori R'' betegner en alkylgruppe med 1 - 20 carbonatomer, Y er hydrogen eller halogen, fortrinsvis

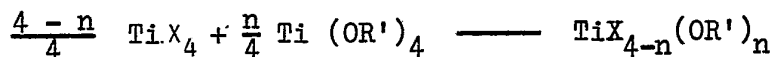
chlor, og x er et helt tal eller en brøk, der kan have enhver værdi fra 1 til 3, og fremgangsmåden er ejendommelig ved, at de gasstrømme, der forlader hver reaktor, recirkuleres til den pågældende reaktor, at mængden af cokatalysator, der indføres i den første reaktor er en sådan, at det atomare forhold mellem aluminium og titan er 0,1-10, fortrinsvis 0,1-1, og at der indføres en supplerende mængde af mindst én cokatalysator i mindst én af de andre reaktorer end den første reaktor, idet denne mængde er en sådan, at det atomare forhold mellem aluminium, der er tilstede i denne reaktor, og titan er 0,1-20.

Fra fransk patent nr. 1566967 er det kendt at polymerisere olefiner i gasfase ved hjælp af en reaktor med et fluidiseret lag og omfattende flere parallelle rør, der afkøles af en cirkulerende kølevæske med lavt kogepunkt. Den gasformige blanding har samme sammensætning i de forskellige zoner i reaktoren, idet der kun findes en enkelt anordning til at cirkulere den gasformige blanding. Katalysatorsystemet, som er typen Ziegler-Natta bestående af en fast katalysator og en cokatalysator, kan indføres forskellige steder i reaktorens fluidiserede lag.

DE-OS 1795 109 vedrører ligeledes en fremgangsmåde til polymerisation af olefiner i gasfase ved hjælp af en reaktor med et fluidiseret lag. Ved denne proces opnås også en kontrol af reaktionstemperaturen ved hjælp af køleorganer for gasstrømmen med det formål at eliminere polymerisationsvarmen, idet gassen recirkuleres. Polymerisationsapparatet omfatter dog ikke flere reaktorer med fluidiserede lag eller polymerisationszoner, hvor igennem gasstrømme med forskellig sammensætning kan cirkulere, og der er ikke beskrevet nogen adskilt ind-

føring af katalysator og cokatalysator.

De trivalente titanforbindelser opnås ved reduktion, f.eks. ved hjælp af organo-aluminiumforbindelser, af tetravalente titanforbindelser med den almene formel $\text{TiX}_{4-n}(\text{OR}')_n$, hvor X og R' har samme betydning som defineret ovenfor, og n er et helt tal eller en brøk mellem 0 og 4. Forbindelserne med sidstnævnte formel, hvori n er andet end 0 og 4, kan opnås fra beregnede mængder af titaniumtetrahalogenid med formelen TiX_4 og et alkyltitanat ved en funktionel omdannelsesreaktion, der kan udtrykkes som følger:



Katalysatoren kan også være optaget i en fast bærer, for eksempel bestående af silicium-, aluminium eller magnesiumoxidgranulater, hvorpå overgangsmetallet er aflejret eller fikseret.

Som nævnt ovenfor indføres ved den omhandlede fremgangsmåde mindst to mængder cokatalysator, en del i den første reaktor og en anden del ind i mindst én af de andre reaktorer. I praksis foretrækkes det imidlertid at indføre en cokatalysator i alle reaktorerne, der anvendes ved fremgangsmåden. De forskellige mængder cokatalysator, der indføres i de forskellige reaktorer, kan bestå af samme organometalliske forbindelse. Imidlertid kan man med fordel anvende i det mindste i den første reaktor en cokatalysator, der er forskellig fra den cokatalysator, der anvendes i de øvrige reaktorer. Således kan der i første reaktor anvendes en organo-aluminiumforbindelse med relativ lav molekylvægt, såsom triethylaluminium, og i de andre reaktorer kan anvendes en organoaluminiumforbindelse med høj molekylvægt, såsom tri-n-octylaluminium, hvorved det er muligt at opnå en polymer, der har en molekylvægtsfordeling, der er forskellig fra den,

der opnås under anvendelse af en enkelt organoaluminiumforbindelse med relativ høj molekylvægt. Bredden af molekylvægtfordelingen nævnt ovenfor udtrykkes ved forholdet M_w/M_n , hvori M_w betegner vægtmiddelmolekylvægten af polymeren, og M_n betegner antalmiddelmolekylvægten. Dette karakteristikum bestemmer især den mulige anvendelse af polyolefinerne. Således har polyetylener, der opdannes til slutprodukter ved extrusion, generelt et forhold M_w/M_n , der er større end 6, hvor polyetylener, der kan formes ved injektionsstøbning, hovedsagelig har et forhold på mindre end 5.

Det er også muligt at anvende i en eller flere af polymerisationsreaktorerne en blanding af to eller flere cokatalysatorer, såsom en blanding af monochlordiethylaluminium og dichlormonoethylaluminium.

Cokatalysatorerne kan også fordampes og blandes med olefinen eller olefinerne, der indføres i reaktorerne. De kan også anvendes i form af et pulver af en polymer identisk eller forskellig fra den, der fremstilles ved fremgangsmåden, hvor pulveret på forhånd er imprægneret med cokatalysator. Det imprægnerede pulver indføres direkte i reaktoren.

Polymeren, der findes i hver reaktor, holdes i fluidiseret tilstand i en opadgående strøm af den gasformige blanding indeholdende olefinen eller olefinerne, der skal polymeriseres. Det er hensigtsmæssigt, at den opadgående strøm indeholder hydrogen i mængder, der kan være så høje som 90 volumenprocent af gasblandingen, idet dette medfører en god temperaturkontrol.

Gasblandingen er kun i kontakt med den polymere, der er til stede i reaktionsbeholderen, i en begrænset tidsperiode, normalt mindre end 1 minut. Således polymeriseres kun en del af olefinen eller olefinerne, der indføres i reaktoren, og det er derfor en fordel at recirkulere udgangsgasblandingen fra reaktoren tilbage

til denne. For at undgå at denne gasstrøm medriver polymerpartikler ved udgangen af reaktoren kan denne være forsynet på toppen med, hvad der er kendt som stilstandskammer, der har et tværsnit, der er større end reaktorens. Hastigheden af den opadgående gasstrøm i dette kammer er lavere end i reaktorens, og det gør det muligt for de medrevne polymerpartikler at falde tilbage ned i reaktoren. Polymerpartikler, der medrives af gasstrømmen, kan også frasepareres i en cyklon og kan herefter returneres til reaktoren, hvor de kommer fra, og fortrinsvis i denne reaktors nedre del. Polymerisationen af olefiner medfører en varmeudvikling, og det er nødvendigt at fjerne denne varme for at holde en konstant temperatur i reaktoren. Fjernelse af varmen udføres ved at lade den gasformige blanding, der recirkuleres, gå igennem en varmeveksler anbragt uden for reaktoren.

Ved den omhandlede fremgangsmåde består den gasformige blanding, der indføres i hver reaktor, for det første af den gasformige blanding, der kommer fra reaktoren eller reaktorerne, og som recirkuleres, og for det andet af en mængde olefin eller olefiner, der skal polymeriseres, hvilken mængde indføres i det kredsløb, hvor reaktionen skal finde sted. Overskud af hydrogen, når dette anvendes, tilføres for at erstatte den mængde hydrogen, der forbruges under polymerisationen, eller fjernes sammen med den polymer, samt den, der mistes som følge af enhver gennemblæsning, der kan udføres i kredsløbssystemet. Sammensætningen af den gasformige blanding kan variere afhængigt af reaktoren. For eksempel er det muligt i den første reaktor at indføre en gasformig blanding med relativt stort indhold af hydrogen, for eksempel 80 % eller op til 90 %, og at tilføre gasformige blandinger med lavere indhold af hydrogen i de følgende reaktionsbeholdere. Det er også muligt i de forskellige reaktorer at indføre forskellige olefiner eller forskellige olefinblandinger. Således kan polymerisationen udføres under anvendelse af ethylen i den første reaktor og en blanding af ethylen og propylen

i de følgende reaktorer. Reaktoren kan naturligvis anbringes i samme beholder, hvis reaktorerne forsynes med samme gasformige blanding.

Hastigheden af den opadgående gasstrøm, der kræves for at holde den polymere i reaktoren i fluidiseret tilstand, vil afhænge af den polymeres fysiske egenskaber samt af gasblandingen, hvor hovedparametrene er de polymerepartiklernes størrelse, den polymeres vægtfylde og viskositet og vægtfylden af gasblandingen. Hastigheden af den opadgående gasstrøm ligger sædvanligvis på adskillige decimeter pr. sekund.

I hver reaktor holdes temperaturen på et niveau, der giver en passende polymerisationshastighed uden dog at ligge for tæt på den polymeres blødgøringsstemperatur. Ved fremstilling af polyethylen holdes temperaturen som regel mellem 30 og 115°C. Det er naturligvis muligt at holde reaktorerne ved forskellige temperaturer, især når de polymere, der er til stede i reaktorerne, har forskellig sammensætning. Som nævnt ovenfor holdes temperaturen i reaktoren på det påkrævede niveau, hovedsagelig ved køling af gasblandingen, der udgår fra reaktoren, hvilket gør det muligt at fjerne de varmemængder, der udvikles under polymerisationen.

Partialtrykket af olefinen eller blandingen af olefiner, der skal polymeriseres i reaktoren, afhænger af disse olefiners art samt temperaturen i reaktoren, og det holdes på et sådant niveau, at man undgår en fordråbning af olefiner i de koldeste dele i kredsløbssystemet. I praksis opstår denne risiko kun med andre olefiner end ethylen. Når ethylen anvendes som udgangsprodukt til polymerisationen, holdes temperaturerne højere end den kritiske temperatur for ethylen, dvs. nær 10°C, og totaltrykket er sædvanligvis mellem 1 og 40 bar. De forskellige reak-

torer kan tilføres gasblandinger indeholdende olefinerne, der skal polymeriseres, ved forskellige partialtryk. Dette kan opnås ved at anvende varierende mængder af fortyndningsgas, såsom hydrogen, eller ved at anvende gasblandinger med forskelligt totaltryk.

Mængden af katalysator, der indføres i første reaktor, afhænger af denne katalysators art og af den anvendte cokatalysator samt af de olefiner, der skal polymeriseres, og af driftbetingelser samt temperatur og tryk. I praksis indstilles mængden af katalysator, der tilføres, under opstart af anlægget, hvorved dette indstilles således, at der produceres den maksimale mængde polymer med de krævede produkt egenskaber og indeholdende den minimale mængde restkatalysator.

Den gennemsnitlige opholdstid ved polymerisationen i hver reaktor kan variere inden for et bredt område, og opholdstiden ligger i praksis mellem 5 og 10 timer. Denne gennemsnitlige opholdstid afhænger i vid udstrækning af den temperatur, der er i reaktoren, samt af vægten af de olefiner, der indføres i reaktoren i et bestemt tidsrum.

Den i en reaktor indeholdte polymere kan overføres på forskellige måder til den næste reaktor. I praksis udføres denne overførsel, medens det polymeriserende materiale beskyttes mod luft, idet den monomere under polymerisationen er følsom over for indvirkning af oxygen og fugtighed. Med fordel sker en direkte overførsel fra en reaktor til den næste ved at føre den polymere over ved hjælp af en gasstrøm, der er tilvejebragt ved en trykforskel mellem to reaktorer.

Den polymere kan udtages fra den sidste reaktor ved hjælp af forskellige mekaniske organer. I en udforming kan den nedre del af reaktoren have en åbning, der kan være lukket,

og som endvidere kan stå i forbindelse med et kammer, hvori der er et tryk, der er lavere end i selve reaktoren. Ved at afdække åbningen i en forudbestemt tid er det muligt at indføre den krævede mængde polymer i dette kammer. Når åbningen igen lukkes, kan den polymere opsamles ved at sætte kammeret i forbindelse med omgivelserne.

Forskellige former for apparater kan anvendes. Antallet af reaktorer, der anbringes i serie, begrænses ofte til to eller tre, idet det har vist sig at være muligt at opnå tilfredstillende drift af apparatet med dette antal reaktorer. Det er også muligt at arrangere en række reaktorer parallelt og at føde disse fra en enkelt reaktor. Således kan for eksempel en første reaktor udformes således, at den føder en række sekundære reaktorer med polymer under polymerisationsdannelsen.

Forskellige former for apparater kan anvendes. Antallet af reaktorer, der anbringes i serie, begrænses ofte til to eller tre, idet det har vist sig at være muligt at opnå tilfredsstillende drift af apparatet med dette antal reaktorer. Det er også muligt at arrangere en række reaktorer parallelt og at føde disse i en enkelt reaktor. Således kan for eksempel en første reaktor udformes således, at den føder en række sekundære reaktorer med polymer under polymerisationsdannelsen.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan anvendes på en sådan måde, at driftbetingelserne i reaktorerne i det væsentlige er konstante. Denne driftmåde kan i praksis opnås ved at recirkulere til reaktorerne gasformige blandinger, der har i det væsentlige de samme karakteristika og hovedsagelig bestående af recirkuleret gas fra den pågældende reaktor.

Den omhandlede fremgangsmåde giver et antal vigtige fordele ved produktion af polyolefiner i industriel skala. For det første er det muligt at udføre polymerisationen i reaktorerne så glat, at dannelsen af agglomerater, der forårsager klumpning af polymeren, undgås. Fremgangsmåden forøger også driftfleksibiliteten for anlægget, idet det er muligt at regulere driftbetingelserne for hver reaktor i anlægget separat og at få det bedste ud af hver type katalysator. Den omhandlede fremgangsmåde giver også fordele med hensyn til det opnåede produkts egenskaber. Således opnås polymere i pulverform bestående af partikler af meget ensartet partikelstørrelse. Dette er især fordelagtigt ved videreforarbejdning af materialerne til genstande, da de fine partikler udgør en fare for eksplosion, og de store partikler giver vanskeligheder under formningen samt fejl i de fremstillede genstande. Ved den omhandlede fremgangsmåde gør det ligeledes muligt at fremstille polyolefiner, hvis egenskaber kan varieres efter ønske, ved at variere arten af de anvendte olefiner og cokatalysatorer.

Et apparat, der består af tre reaktorer, og som er egnet til udøvelse af den omhandlede fremgangsmåde er illustreret i fig. 1, og skal beskrives nærmere i det efterfølgende. Apparatet består af en første reaktor 1, der indeholder den pulverformige polymer 2 under dennes dannelse.

I toppen af reaktoren 1 er denne forsynet med et hastighedsnedsættende kammer 3. Olefinen, der skal polymeriseres, indføres i reaktoren 1 via rørene 4 og 5. En fortyndningsgas, såsom hydrogen, indføres igennem røret 6. Reaktoren 1 forsynes med katalysator igennem et rør 7 og med cokatalysator igennem et rør 8. Gassen, der går ud fra reaktoren 1 via det hastighedsnedsættende kammer 3 og rørkanalen 9, afkøles i en varmeveksler 10, før den komprimeres af en kompressor 11 og recirkuleres til reaktoren 1 via rørkanalen 5. En del af den polymere, der er til stede i reaktoren 1, fjernes fra reaktoren igennem rørledningen 12, der føder en anden reaktor 13,

der ligeledes er forsynet med et hastighedsnedsættende kammer 14. Den dannede polymere 15 i reaktoren 13 holdes i fluidiseret tilstand ved hjælp af en gasstrøm, der indføres i reaktoren 13 via rørledning 16. Denne gasstrøm består for det første af olefinen, der skal polymeriseres, og som indføres i røret 16 via røret 17, og desuden af en fortyndningsgas, såsom hydrogen, der indføres via røret 18.

I reaktoren 13 indføres cokatalysatoren gennem røret 19. Gassen, der går ud fra reaktoren 13 via det hastighedsnedsættende kammer 14 og rørledningen 20, afkøles i en varmeveksler 21, komprimeres i en kompressor 22 og recirkuleres til reaktoren 13 via rørledningen 16. Trykket i reaktoren 13 indstilles til et lavere niveau end trykket opnået i reaktoren 1, således at der kan opnås en strømning af polymer mellem reaktoren 1 og 13 via røret 12. En del af den polymere i reaktoren 13 forlader denne via røret 23, der føder en tredje reaktor 24, som ligeledes er forsynet med et hastighedsnedsættende kammer 25. Den polymere 26, der er under dannelse, og som findes i reaktoren 24, holdes i fluidiseret tilstand ved hjælp af en gasstrøm, der indføres i reaktoren 24 via rørledningen 27. Denne gasstrøm består for det første af olefinen, der skal polymeriseres, og denne tilføres fra røret 27 via rørføringen 28, og endvidere består gasstrømmen af inert gas, såsom hydrogen, der indføres fra røret 29.

Reaktoren 24 tilføres cokatalysator igennem røret 30. Gassen forlader reaktoren 24 igennem det hastighedsnedsættende kammer 25 og et rør 31 og afkøles i en varmeveksler 32, før det komprimeres i en kompressor 33 og recirkuleres til reaktoren 24 via røret 27. Trykket, der opnås i reaktoren 24, indstilles til et lavere niveau end det, der opnås i reaktoren 13, således at der kan opnås en strømning af polymer fra reaktoren 13 til reaktoren 24 igennem røret 23. Polymeren, der er

til stede i reaktoren 24, forlader sidstnævnte via røret 34, der er forbundet til omgivelserne via organer, der ikke er illustreret.

Følgende eksempler illustrerer nærmere den foreliggende opfindelse.

EKSEMPEL 1

Der anvendtes et apparat som illustreret i fig. 1, og apparatet bestod af tre stålreaktorer med fluidiseret leje, 15 cm i diameter og hver forsynet med et hastighedsnedsættende kammer. Den totale højde for hver reaktor var 1 meter. Det fluidiserede leje i hver af dem var fremstillet i rustfri stål. Hastigheden af den opadgående gas i reaktorerne var 15 cm/sek. Trykket var 23 bar i første reaktor og henholdsvis 20 og 17 i de følgende to reaktorer.

Den første reaktor blev tilført en blanding bestående af 80 volumenprocent hydrogen og 20 volumenprocent ethylen. Der tilførtes 10 g/h titantrichlorid og 11,8 g/h tri-n-octylaluminium (Al/Ti forholdet lig med 0,5). Temperaturen i reaktoren blev holdt på 70°C, og den gennemsnitlige opholdstid for polymeren var en time.

I to andre reaktorer blev indført en blanding af 50 volumenprocent hydrogen og 50 volumenprocent ethylen. Temperaturen i disse reaktorer blev holdt på 80°C, og den gennemsnitlige opholdstid for den polymere i disse var 2 timer. Der indførtes 35,4 g/h af tri-n-octylaluminium (Al/Ti atomar forhold lig med 1,5) blev indført i den midterste reaktor og 47,2 g/h tri-n-octylaluminium (Al/Ti lig med 2) blev tilført den sidste reaktor.

Der udtoges 77,5 kg/h polyethylen fra den sidste reaktor.

SAMMENLIGNINGSEKSEMPEL

Til sammenligning blev forsøget beskrevet i eksempel 1 gentaget, dog indførtes al tri-n-octylaluminium i første reaktor, dvs. 94,4 g/h (det atomare forhold Al/Ti = 4). Det var ikke muligt at opnå mere end 50 kg/h polyethylen, selvom apparatet i øvrigt anvendes korrekt. Endvidere observeredes hyppigt klumpdannelse i første reaktor, og dette forårsagede driftsstop.

EKSEMPEL 2

(a) Fremstilling af katalysator

Først fremstilledes n-butylmagnesiumchlorid i en 5 liter rustfri stålreaktor forsynet med mekanisk omrøreorganer, en tilbagesvaler og opvarmnings- eller afkølingsorganer, hvori en væske cirkulerede i en dobbelt kappe. Følgende indførtes i reaktoren i nitrogenatmosfære ved stuetemperatur:

- 21,9 g (900 millimol) pulveriseret magnesium
- 600 ml tør n-heptan
- 83,3 g (900 milligramatom) n-butylchlorid og
- en iodkrystal.

Reaktionsmediet opvarmedes til 75°C, og reaktoren startedes, og reaktionen fortsattes i 2 timer. Da reaktionen var tilendebragt, opnåedes en suspension af 800 millimol n-butylmagnesiumchlorid i n-heptan.

Denne suspension opvarmedes, stadigvæk i nitrogenatmosfære, til 75°C, og i løbet af 2 timer tilsattes gradvis en opløsning af 57 g (300 millimol) titantetrachlorid og 83,3 g (900 millimol) n-butylchlorid i 350 ml n-

butylchlorid i 350 ml n-heptan, og dette blev udført ved hjælp af en doseringspumpe. Efter at indføring af opløsningen var tilendebragt, holdtes reaktionsmediet ved en temperatur på 75°C i en time under omrøring.

Det opnåede sortbrune bundfald vaskedes adskillige gange med n-heptan. Sammensætningen af den tørre katalysator var som følger (vægtprocent):

Titan	8,3 %
Magnesium	18,2 %
Chlor	73,5 %

(b) Polymerisation af ethylen

Det samme apparat som i eksempel 1 blev anvendt, og de samme værdier for temperaturerne, sammensætning af gasser og strømningshastigheder blev opretholdt.

65 g/h katalysator fremstilledes som beskrevet ovenfor, og 11,8 g/h tri-n-octylaluminium ($Al/Ti = 0,5$) indførtes i den første reaktor, og 47,2 g/h i n-octylaluminium ($Al/Ti = 2$) indførtes i den midterste reaktor.

Der udtoges fra den sidste reaktor 160 kg/h polyethylen, hvor molekylvægtfordelingen var $M_w/M_n = 4$, målt ved gelpermeationschromatografi (G.P.C.).

EKSEMPEL 3

Der anvendtes samme fremgangsmåde som i eksempel 2; dog erstattedes tri-n-octylaluminium indført i den første reaktor med 3,7 g/h triethylaluminium ($Al/Ti = 0,5$). Den opnåede polymer havde en molekylvægtfordeling på 6.

EKSEMPEL 4

Der anvendtes samme procedure som i eksempel 1, idet man

dog foretog følgende modifikationer:

- titantrichloridet, der indførtes i den første reaktionsbeholder, erstattedes med 65 g/h katalysator fremstillet som beskrevet i eksempel 3a.

- gasblandingen, der indførtes i den centrale reaktionsbeholder og i den sidste reaktionsbeholder, bestod af 4 volumen-% propylen, 48 volumen-% ethylen og 48 volumen-% hydrogen.

Der udtoges 200 kg/h af en copolymer indeholdende 1,5 vægt-% propylenenheder fra den sidste reaktionsbeholder.

P a t e n t k r a v :

1. Fremgangsmåde til fremstilling af polyolefiner med en molekylvægt, der er højere end ca. 50.000, ved tørpolymerisation eller -copolymerisation af olefiner med den almene formel $\text{CH}_2 = \text{CHR}$, hvori R er et hydrogenatom eller en alkylgruppe med indtil 8 carbonatomer, i reaktorer, hvori den faste polymer under dannelsen holdes i fluidiseret tilstand ved hjælp af en opadgående strøm af en gasformig blanding indeholdende olefinen eller olefinerne, der skal polymeriseres, hvorhos reaktorerne er anbragt i en serie, hvor den faste polymer under dannelsen cirkulerer successivt fra den første reaktor videre igennem de andre til den sidste reaktor, hvorfra polymeren fjernes, hvorhos polymerisationen initieres ved i den første reaktor at indføre (a) en katalysator bestående af en fast forbindelse af trivalent titan med den almene formel $\text{TiX}_{(3-m)}(\text{OR}')_m$, hvori X betegner et halogenatom, R' betegner en alkylgruppe med 2-8 carbonatomer, og m er et helt tal eller en brøk, der kan have enhver værdi fra 0 til 3, og (b) mindst én cokatalysator bestående af en organo-aluminium forbindelse med den almene formel $\text{AlR}''_x\text{Y}_{3-x}$, hvori R'' betegner en alkylgruppe med 1-20 carbonatomer, Y betegner hydrogen eller halogen, og x er et helt tal eller en brøk, der kan have enhver værdi fra 1 til 3, k e n d e t e g n e t ved, at de gasstrømme, der forlader hver reaktor, recirkuleres til den pågældende reaktor,

at mængden af cokatalysator, der indføres i den første reaktor er en sådan, at det atomare forhold mellem aluminium og titan er 0,1-10,

og at der indføres en supplerende mængde af mindst én

cokatalysator i mindst én af de andre reaktorer end den første reaktor, idet denne mængde er en sådan, at det atomare forhold mellem aluminium, der er tilstede i denne reaktor, og titan er 0,1-20.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at gasblandingen, der forlader én reaktor, cirkuleres igen-
nem en varmeveksler for at fjerne polymerisationsvarmen, før den recirkuleres til reaktoren.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den eller de anvendte cokatalysatorer i den første reaktor er forskellig fra den eller de anvendte cokatalysatorer i en eller flere af de andre reaktorer.

4. Fremgangsmåde ifølge krav 1, hvorved den olefin, der skal polymeriseres, hovedsaglig er ethylen, k e n d e t e g n e t ved, at polymerisationen gennemføres ved, at der startes med en gasblanding, der kan indeholde op til 90 volumen-% hydrogen, hvorhos trykket er 1-40 bar og temperaturen 30-115°C.

Fremdragne publikationer:

DE offentliggørelsesskrift nr. 1795109
FR patent nr. 1566967.

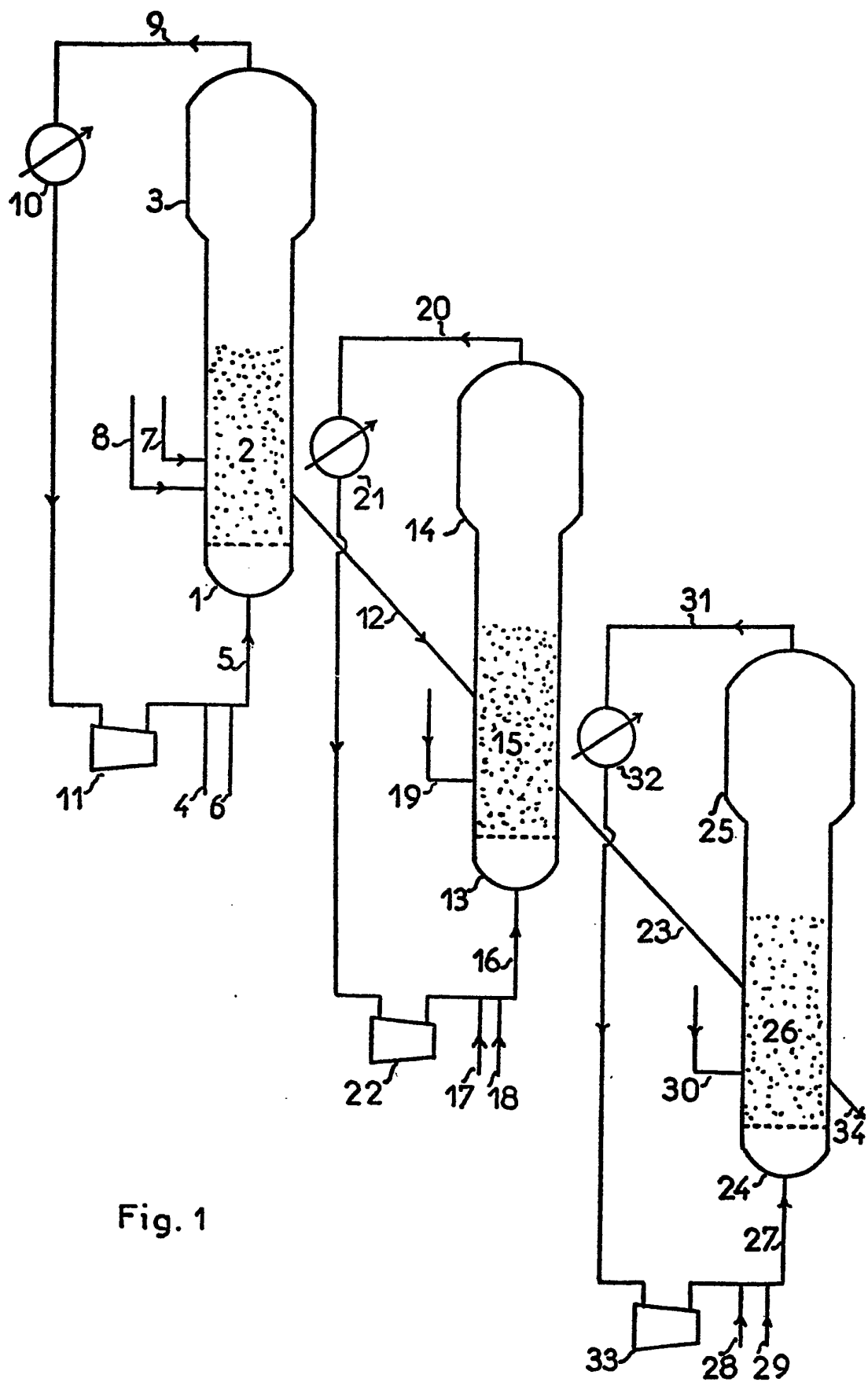


Fig. 1